

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-60454

(P2002-60454A)

(43)公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ノート*(参考)
C 0 8 G 18/58		C 0 8 G 18/58	4 J 0 3 4
18/80		18/80	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/44		C 0 9 D 5/44	A
163/00		163/00	
175/04		175/04	

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-148941(P2001-148941)	(71)出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22)出願日	平成13年5月18日(2001.5.18)	(72)発明者	西口 滋朗 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2000-162744(P2000-162744)	(72)発明者	神門 孝司 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
(32)優先日	平成12年5月31日(2000.5.31)	(74)代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉 (外2名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カチオン性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 防食性及び防錆鋼板に対するカチオン電着塗装適性、基材との密着性等に優れたカチオン電着塗膜を形成しうるカチオン性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 下記の成分：

(A) エポキシ当量が400～3000のエポキシ樹脂(a-1)にアミノ基含有化合物(a-2)を付加させてなるアミノ基含有エポキシ樹脂、(B) エポキシ当量180～2500のエポキシ樹脂(b-1)にアミノ基含有化合物(b-2)及び複数の活性水素基を含有する化合物にカプロラク톤を付加して得られるポリオール化合物(b-3)を反応させてなるポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂、及び(C) ブロック化ポリイソシアネート硬化剤を含んでなり、上記成分(A)、(B)及び(C)の合計固形分を基準にして、成分(A)を40～70重量%、成分(B)を5～40重量%、そして成分(C)を10～40重量%含有することを特徴とするカチオン性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分：

(A) エポキシ当量が400～3000のエポキシ樹脂(a-1)にアミノ基含有化合物(a-2)を付加させてなるアミノ基含有エポキシ樹脂、(B) エポキシ当量180～2500のエポキシ樹脂(b-1)にアミノ基含有化合物(b-2)及び複数の活性水素基を含有する化合物にカプロラク톤を付加して得られるポリオール化合物(b-3)を反応させてなるポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂、及び(C)ブロック化ポリイソシアネート硬化剤を含んでなり、上記成分(A)、(B)及び(C)の合計固形分を基準にして、成分(A)を40～70重量%、成分(B)を5～40重量%、そして成分(C)を10～40重量%含有することとを特徴とするカチオン性樹脂組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂(a-1)が、ポリフェノール化合物とエビハロヒドリンとの反応により得られるものである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 ポリフェノール化合物がビスフェノールAである請求項2記載の組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂(a-1)が450～2500の範囲内のエポキシ当量を有するものである請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 アミノ基含有エポキシ樹脂(A)が、エポキシ樹脂(a-1)にアミノ基含有化合物(a-2)を、(a-1)/(a-2)の重量比で90/10～60/40の範囲内で付加させることにより得られるものである請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 アミノ基含有エポキシ樹脂(A)が40～80の範囲内のアミン価を有するものである請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 エポキシ樹脂(b-1)が、ポリフェノール化合物とエビハロヒドリンとの反応により得られるものである請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 ポリフェノール化合物がビスフェノールAである請求項7記載の組成物。

【請求項9】 エポキシ樹脂(b-1)が200～2000の範囲内のエポキシ当量を有するものである請求項1～8のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】 複数の活性水素基を含有する化合物における活性水素基がアルコール性水酸基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基よりなる群から選ばれる請求項1～9のいずれかに記載の組成物。

【請求項11】 複数の活性水素基を含有する化合物が、低分子量ポリオール、線状又は分岐状のポリエーテルポリオール、線状又は分岐状のポリエステルポリオール、第1級及び/又は第2級アミノ基を含有するアミン化合物、並びに第1級及び/又は第2級アミノ基と水酸基とを併有するヒドロキシアミン化合物よりなる群から選ばれる請求項1～10のいずれかに記載の組成物。

【請求項12】 複数の活性水素基を含有する化合物が62～5000の範囲内の数平均分子量を有するものである請求項1～11のいずれかに記載の組成物。

【請求項13】 複数の活性水素基を含有する化合物が1分子あたり平均して少なくとも2個ないし30個未満の活性水素基を含有するものである請求項1～12のいずれかに記載の組成物。

【請求項14】 複数の活性水素基を含有する化合物が、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、水素化ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(エチレン・プロピレン)グリコール、ビスフェノールAエチレングリコールエーテル、ビスフェノールAポリプロピレングリコールエーテル、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン及びトリエチレントトラミンよりなる群から選ばれる請求項1～13のいずれかに記載の組成物。

【請求項15】 カプロラク톤がε-カプロラクトンである請求項1～14のいずれかに記載の組成物。

【請求項16】 複数の活性水素基を含有する化合物に対するカプロラク톤の付加モル量が、該活性水素基1当量あたり1～30モルの範囲内にある請求項1～15のいずれかに記載の組成物。

【請求項17】 ポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂(B)が、エポキシ樹脂(b-1)に、アミノ基含有化合物(b-2)及びポリオール化合物(b-3)を同時に反応させることにより得られたものである請求項1～16のいずれかに記載の組成物。

【請求項18】 ポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂(B)が、エポキシ樹脂(b-1)、アミノ基含有化合物(b-2)及びポリオール化合物(b-3)の合計固形分重量を基準にして、エポキシ樹脂(b-1)を60～90重量%、アミノ基含有化合物(b-2)を5～25重量%及びポリオール化合物(b-3)を5～30重量%の割合で反応させてなるものである請求項1～17のいずれかに記載の組成物。

【請求項19】 ポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂(B)が、エポキシ樹脂(b-1)、アミノ基含有化合物(b-2)及びポリオール化合物(b-3)の合計固形分重量を基準にして、エポキシ樹脂(b-1)を62～85重量%、アミノ基含有化合物(b-2)を6～19重量%及びポリオール化合物(b-3)を5～20重量%の割合で反応させてなるものである請求項1～18のいずれかに記載の組成物。

【請求項20】 成分(A)、(B)及び(C)の合計固形分を基準にして、成分(A)を43~67重量%、成分(B)を7~37重量%、そして成分(C)を15~40重量%含有する請求項1~19のいずれかに記載の組成物。

【請求項21】 防錆剤としてのビスマス化合物をさらに含有する請求項1~20のいずれかに記載の組成物。

【請求項22】 請求項1~21のいずれかに記載のカチオン性樹脂組成物を含んでなるカチオン電着浴。

【請求項23】 請求項1~21のいずれかに記載のカチオン性樹脂組成物を用いることを特徴とするカチオン電着塗装方法。

【請求項24】 請求項1~21のいずれかに記載のカチオン性樹脂組成物を用いて塗装された物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカチオン性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、防食性及び防錆鋼板に対するカチオン電着塗装適性に優れた硬化塗膜を形成しうるカチオン性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】カチオン性樹脂組成物は主にカチオン電着塗料として自動車車体の下塗り用を始め幅広い用途に使用されており、従来種々の特性を有するものが開発されている。従来のカチオン性塗料組成物としては、例えば、親水性基としてアミノ基及び/または第4級アンモニウム塩基を含有するエポキシ樹脂をポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルなどの可塑剤で内部可塑化してなる変性エポキシ樹脂をビヒクル成分として使用し、さらに、防錆顔料、例えば、クロム酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、クロム酸ストロンチウムなどの鉛化合物やクロム化合物が配合してなる、防食性に優れた防錆用鋼板に対する電着塗装適性や密着性が改良された塗料組成物が提案されている。しかし、近年、公害問題の点から、鉛化合物やクロム化合物のような有害性のある化合物の使用が制限され、そのような有害性化合物を配合しなくても塗膜の防食性を向上させることのできる技術の開発が望まれている。

【0003】他方、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルなどの可塑剤で内部可塑化されたエポキシ樹脂は、塗膜の防食性を低下させる傾向があるため、可塑変性剤を含有しないエポキシ樹脂を使用することにより防食性を向上させることが考えられるが、そうすると、防錆用鋼板に対する電着塗装適性が低下するという問題がある。このような問題を解決するためエポキシ樹脂の可塑剤として、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオール、アクリルポリオール等のポリオール樹脂；ポリブタジエン、ポリエチレン等のポリオレフィン等の重合体を添加することが提案されているが、これらの材料はエポキシ樹脂との

相溶性が十分でなく、防錆鋼板適性などの向上にはあまり効果がないばかりか、多量に添加すると塗膜の防食性が低下するなどの問題がある。

【0004】本発明の主たる目的は、鉛化合物やクロム化合物のような有害な化合物を用いることなく、防食性及び防錆鋼板適性の両者が共に優れた塗膜を形成し得る、特にカチオン電着塗料として有用なエポキシ樹脂をベースとするカチオン性樹脂組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、今回、カチオン性樹脂組成物におけるビヒクル成分として、或る種のアミノ基含有エポキシ樹脂を、特定のポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂及びブロック化ポリイソシアネート硬化剤と組み合わせることにより、上記の目的を達成することができることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】かくして、本発明は、下記の成分：

(A) エポキシ当量が400~3000のエポキシ樹脂(a-1)にアミノ基含有化合物(a-2)を付加させてなるアミノ基含有エポキシ樹脂、(B) エポキシ当量180~2500のエポキシ樹脂(b-1)にアミノ基含有化合物(b-2)及び複数の活性水素基を含有する化合物にカプロラク톤を付加して得られるポリオール化合物(b-3)を反応させてなるポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂、及び(C) ブロック化ポリイソシアネート硬化剤を含んでなり、上記成分(A)、(B)及び(C)の合計固形分を基準にして、成分(A)を40~70重量%、成分(B)を5~40重量%、そして成分(C)を10~40重量%含有することを特徴とするカチオン性樹脂組成物を提供するものである。

【0007】以下、本発明のカチオン性樹脂組成物についてさらに詳細に説明する。

アミノ基含有エポキシ樹脂(A)：本発明のカチオン性樹脂組成物において成分(A)として用いられるアミノ基含有エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂(a-1)にアミノ基含有化合物(a-2)を付加反応させることにより得られるものであり、上記のエポキシ樹脂(a-1)は、400~3000、好ましくは450~2500、さらに好ましくは500~2200の範囲内のエポキシ当量を有することができ、また、一般に500~5000、特に600~4500、さらに特に800~4000の範囲内の数平均分子量を有するものが適している。

【0008】そのようなエポキシ樹脂(a-1)としては、塗膜の防食性等の観点から、特に、ポリフェノール化合物とエピハロヒドリン、例えばエピクロロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂が好適である。

【0009】該エポキシ樹脂の形成のために用い得るポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒド

5

ロキシフェニル) - 2, 2-アロパン (ビスフェノール A)、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン (ビスフェノール F)、ビス (4-ヒドロキシフェニル) - 1, 1-エタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) - 1, 1-イソブタン、ビス (4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル) - 2, 2-アロパン、ビス (2-ヒドロキシナフチル) メタン、テトラ (4-ヒドロキシフェニル) - 1, 1, *

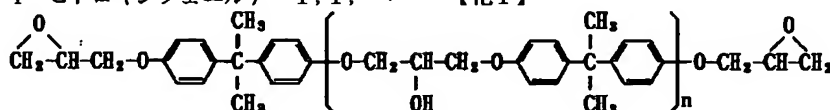
6

* 2, 2-エタン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン (ビスフェノール S)、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等を挙げることができる。

【0010】また、ポリフェノール化合物とエピクロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂としては、中でも、ビスフェノール A から誘導される下記式

【0011】

【化1】



ここで $n = 1 \sim 10$

【0012】で示されるものが好適である。

【0013】かかるエポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社からエビコート 828 EL、同 1002、同 1004、同 1007 なる商品名で販売されているものが挙げられる。

【0014】他方、上記エポキシ樹脂 (a-1) にアミノ基を導入して、該エポキシ樹脂をカチオン化するためのカチオン性付与成分であるアミノ基含有化合物 (a-2) としては、エポキシ樹脂 (a-1) のエポキシ基と付加反応する活性水素を少なくとも 1 個含有するアミン化合物、例えば第 1 級アミノ基又は第 2 級アミノ基を分子中に少なくとも 1 個有するものが適しており、具体的には、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミンなどのモノもしくはジアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノ (2-ヒドロキシアロピル) アミン、ジ (2-ヒドロキシアロピル) アミン、トリ (2-ヒドロキシアロピル) アミン、モノメチルアミノエタノール、モノエチルアミノエタノールなどのアルカノールアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのアルキレンポリアミン及びこれらのポリアミンのケチミン化物；エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどのアルキレンジアミン；ピペラジン、モルホリン、ピラジンなどの環状アミンなどが挙げられる。

【0015】前記エポキシ樹脂 (a-1) への上記アミノ基含有化合物の付加反応は、それ自体既知の方法で行なうことができ、例えば、エポキシ樹脂 (a-1) を、例えば、ヘプタン、トルエン、キシレン、オクタン、ミネラルスピリッツ等の炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモ※50

※ノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；n-ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル系溶剤などの有機溶媒中で、アミノ基含有化合物 (a-2) と、約 80～約 130℃ の温度で反応させることにより行なうことができる。その際のエポキシ樹脂 (a-1) 及びアミノ基含有化合物 (a-2) の使用割合は、厳密に制限されるものではなく、用いる出発原料の種類や生成物に望まれる特性等に応じて変えることができるが、通常、(a-1)/(a-2) の重用比で、90/10～60/40、特に 85/15～70/30 の範囲内が好適である。

【0016】かくして得られるアミノ基含有エポキシ樹脂 (A) は、一般に 30～100、好ましくは 40～80 の範囲内のアミン価を有することができる。

ポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂 (B)：本発明のカチオン性樹脂組成物において (B) 成分として使用されるポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂 (b-1) に、アミノ基含有化合物 (b-2) 及び複数の活性水素基を含有する化合物にカプロラク톤を付加して得られるポリオール化合物 (b-3) を反応させることにより得られるものであり、上記のエポキシ樹脂 (b-1) は、180～2500、好ましくは 200～2000、さらに好ましくは 400～1500 の範囲内のエポキシ当量を有することができ、また、少なくとも 200、特に 400～4000、さらに特に 800～2000 の範囲内の数平均分子量を有するものが適している。

【0017】エポキシ樹脂 (b-1) もまた、前述のエポキシ樹脂と同様に、ポリフェノール化合物とエピクロヒドリンとの反応によって得られるものが好ましく、

例えば、エポキシ樹脂(a-1)について前記で例示したもののなかから適当に選択して使用することができる。

【0018】上記エポキシ樹脂(b-1)にカチオン化可能な基としてのアミノ基を導入するために使用されるアミノ基含有化合物(b-2)としては、エポキシ樹脂(a-1)にアミノ基を導入するために使用されるアミノ基含有化合物(a-2)として前述したものが同様に使用可能である。

【0019】さらに、本発明においては、前記エポキシ樹脂(b-1)の内部可塑性(変性)のために、ポリオール化合物(b-3)が反応せしめられる。このポリオール化合物(b-3)としては、複数の活性水素基を含有する化合物(以下、「活性水素一化合物」という)にカプロラクトンを付加することにより得られるものが使用される。

【0020】活性水素基は少なくとも1個の活性水素を含有する原子団を意味し、例えば、アルコール性水酸基、第1級アミノ基、第2級アミノ基などが包含される。しかして、かかる活性水素基を1分子中に複数個含有する化合物、すなわち活性水素一化合物としては、例えば、(i) 低分子量ポリオール、(ii) 線状又は分岐状のポリエーテルポリオール、(iii) 線状又は分岐状のポリエステルポリオール、(iv) 第1級アミノ基及び/又は第2級アミノ基を含有するアミン化合物、或は第1級アミノ基及び/又は第2級アミノ基と水酸基とを併有するヒドロキシアミン化合物などが挙げられる。これらの活性水素基含有化合物(a)は、一般に62~5,000、好ましくは62~4,000、さらに好ましくは62~1,500の範囲内の数平均分子量を有することができる。また、活性水素一化合物は、1分子あたり、平均して、少なくとも2個かつ30個未満、特に2~10個の活性水素基を含有するものが好適である。

【0021】上記の低分子量ポリオール(i)は、1分子中に少なくとも2個のアルコール性水酸基を含有する化合物であり、具体的には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメチロール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、水素化ビスフェノールAなどのジオール類；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどのトリオール類；ペンタエリスリトール、 α -メチルグリコシドなどのテトラオール類；ソルビトール、ジペンタエリスリトールなどのヘキサオール類；シュクロースなどのオクトール類等が挙げられる。

【0022】上記の線状又は分岐状のポリエーテルポリオール(ii)は、通常62~10,000、好ましくは62~2,000の範囲内の数平均分子量を有すること

ができ、具体的には、例えば、アルキレンオキシド(例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなど)の開環付加反応によって製造される、ポリチエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(エチレン・プロピレン)グリコール、ビスフェノールAエチレングリコールエーテル、ビスフェノールAポリプロピレングリコールエーテルなどが挙げられる。

10 【0023】上記の線状又は分岐状のポリエステルポリオール(iii)は、通常200~10,000、好ましくは200~3,000の範囲内の数平均分子量を有することができる。具体的には、例えば、有機ジカルボン酸又はその無水物と有機ジオールとの、有機ジオール過剰の条件下での重縮合反応によって得られるものが挙げられる。ここで使用される有機ジカルボン酸としては、炭素数が2~44、特に4~36の脂肪族系、脂環式又は芳香族系ジカルボン酸、例えば、コハク酸アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、ヘキサクロロヘプタンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、 α -フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸などが挙げられる。また、これらジカルボン酸に加えて、3個以上のカルボキシル基を有するポリカルボン酸の無水物や不飽和脂肪酸の付加物などを少量併用することができる。

【0024】また、有機ジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコールや、ジメチロールシクロヘキサンなどが挙げられ、これらは場合により、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどのポリオールの少量と併用してもよい。

【0025】上記の1級アミノ基及び/又は2級アミノ基を含有するアミン化合物、或は第1級アミノ基及び/又は第2級アミノ基と水酸基を併有するアミン化合物(iv)としては、例えば、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどのアルキルアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ(2-ヒドロキシプロピル)アミン、ジ(2-ヒドロキシプロピル)アミンなどのアルカノールアミン類；1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサノン、イソホロンジアミンなどの脂環族ポリアミン類；キシリレンジアミン、メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミンなどの芳香族ポリアミン類；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのアルキレンポリアミン類；さらに、ピペラジンやこれらのポリア

ミン類から誘導される、ポリアミド、ポリアミドアミン、エポキシ化合物とのアミンアダクト、ケチミン、アルジミンなどのその他のアミン化合物を挙げることができる。

【0026】以上に述べた複数の活性水素基を含有する化合物(a)のうち、上記(i)、(ii)及び(iv)の化合物、特に、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、水素化ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(エチレン・プロピレン)グリコール、ビスフェノールAエチレングリコールエーテル、ビスフェノールAポリプロピレングリコールエーテル、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン及びトリエチレントトラミンよりなる群から選ばれるものが好適である。

【0027】他方、これらの活性水素一化合物に付加しうるカプロラクトン(b)としては、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトンなどが挙げられ、特に ϵ -カプロラクトンが好適である。

【0028】上記活性水素一化合物とカプロラクトンの付加反応はそれ自体既知の方法で行うことができる。具体的には、例えば、テトラブトキシチタン、テトラプロボキシチタン等のチタン化合物、オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ラウレート等の有機錫化合物；塩化第1錫などの金属化合物のような触媒の存在下に、活性水素一化合物とカプロラクトンとを約100～約250℃の温度で約1～約15時間加熱することにより行うことができる。

【0029】上記触媒は、一般に、活性水素一化合物とカプロラクトンとの合計量に基づいて0.5～1,000ppmの量で使うことができる。また、カプロラクトンは、活性水素一化合物の活性水素基1当量あたり(すなわち、活性水素1個あたり)、一般に1～30モル、好ましくは1～20モル、さらに好ましくは1～15モルの範囲内で使うことができる。

【0030】かくして得られるポリオール化合物(b-3)は、活性水素一化合物に基づく高い可塑性性能と、(ポリ)カプロラクトンに基づくエポキシ樹脂に対する高い相溶性と、末端水酸基による高い反応性とを兼備しており、塗料用エポキシ樹脂の内部可塑化剤として極めて有用である。

【0031】ポリオール化合物(b-3)は、一般に、カプロラクトンに由来する単位を合計で20～95重量%、好ましくは25～90重量%の範囲内で含有するこ

とができ、また、一般に300～10,000、好ましくは400～5,000の範囲内の数平均分子量を有することができる。

【0032】本発明の樹脂組成物において成分(B)として使用されるポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂は、前記のエポキシ樹脂(b-1)に、アミノ基含有化合物(b-2)及びカプロラクトン由来の末端水酸基を有するポリオール化合物(b-3)をそれ自体既知の方法で付加反応させることにより製造することができる。エポキシ樹脂(b-1)に対するアミノ基含有化合物(b-2)及びポリオール化合物(b-3)の反応は任意の順序で行うことができるが、一般には、エポキシ樹脂(b-1)に対して、アミノ基含有化合物(b-2)及びポリオール化合物(b-3)を同時に反応させるのが好適である。また、エポキシ樹脂(b-1)の骨格にポリオール化合物(b-2)の片末端が付加しているのが好ましい。

【0033】上記の付加反応は、通常、適当な溶媒中で、約90～約170℃、好ましくは約100～約150℃の温度で1～5時間程度、好ましくは2～4時間程度行うことができる。上記の溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサンなどの炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系；メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノールなどのアルコール系；あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0034】上記の付加反応における各反応成分の使用割合は、厳密に制限されるものではなく、樹脂組成物の用途等に応じて適宜変えることができるが、エポキシ樹脂(b-1)、アミノ基含有化合物(b-2)及びポリオール化合物(b-3)の3成分の合計固形分重量を基準にして以下の範囲内が適当である。

エポキシ樹脂(b-1)：一般に60～90重量%、好ましくは62～85重量%、さらに好ましくは62～80重量%、

アミノ基含有化合物(b-2)：一般に5～25重量%、好ましくは6～19重量%、さらに好ましくは6～18重量%、

ポリオール化合物(b-3)：一般に5～30重量%、好ましくは5～20重量%、さらに好ましくは5～18重量%。

ブロック化ポリイソシアネート硬化剤(C)

本発明のカチオン性樹脂組成物において成分(C)として用いられるブロック化ポリイソシアネート硬化剤は、ポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤とのほぼ化学量論量での付加反応生成物である。ここで使用されるポリイソシアネート化合物としては、例え

ば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂肪族又は脂環族のポリイソシアネート化合物、及びこれらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物などを挙げることができる。

【0035】一方、前記イソシアネートブロック剤は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックポリイソシアネート化合物は常温においては安定であるが、塗膜の焼付け温度(通常約100〜約200℃)に加熱した際、ブロック剤が解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。このような要件を満たすブロック剤としては、例えば、ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ-ト-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；n-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等を挙げることができる。

カチオン性樹脂組成物

本発明により提供されるカチオン性樹脂組成物は、以上に述べたアミノ基含有エポキシ樹脂(A)、ポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂(B)及びブロック化ポリイソシアネート硬化剤(C)を含んでなるものであり、本発明の樹脂組成物中において、上記各成分は、上記成分(A)、(B)及び(C)の合計固形分を基準にして、下記の割合で存在することができる。

【0036】成分(A)：40〜70重量%、好ましくは43〜67重量%、さらに好ましくは45〜65重量%

成分(B)：5〜40重量%、好ましくは7〜37重量%、さらに好ましくは8〜35重量%

成分(C)：10〜40重量%、好ましくは15〜40重量%、さらに好ましくは17〜35重量%。

【0037】本発明のカチオン性樹脂組成物は、例えば、アミノ基含有エポキシ樹脂(A)、ポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂(B)及びブロック化ポリイソシアネート硬化剤(C)を十分に混合した後、通常、水性媒体中において、ギ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、クエン酸、リンゴ酸、スルファミン酸などから選

れる酸性中和剤で中和して、上記成分を水溶化ないし水分散化することにより調製することができ、これによって、カチオン電着塗料用エマルジョンとして好適な樹脂組成物を得ることができる。中和剤としては、特に酢酸、ギ酸又はこれらの混合物が好適であり、これらの酸の使用により、形成される塗料組成物の仕上がり性、つきまわり性、低温硬化性、塗料の安定性が向上する。

【0038】本発明の樹脂組成物には、塗料として使用する場合、防錆剤としてビスマス化合物を含有せしめることができる。配合しうるビスマス化合物の種類には特に制限はなく、例えば、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、塩基性炭酸ビスマス、硝酸ビスマス、ケイ酸ビスマスなどの無機ビスマス化合物が挙げられる。特にこれらの中でも水酸化ビスマスが好ましい。

【0039】また、ビスマス化合物として、2種以上の有機酸と上記の如きビスマス化合物とを反応させることによって製造され且つ該有機酸の少なくとも1種は脂肪族ヒドロキシカルボン酸である有機酸ビスマス塩を使用することもできる。該有機酸ビスマス塩の製造に用いうる有機酸としては、例えば、グリコール酸、グリセリン酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、酒石酸、リンゴ酸、ヒドロキシマロン酸、ジヒドロキシコハク酸、トリヒドロキシコハク酸、メチルマロン酸、安息香酸、クエン酸などが挙げられる。

【0040】上記の無機ビスマス化合物及び有機酸ビスマス塩はそれぞれ単独で使用するができ又は2種以上併用してもよい。

【0041】本発明の樹脂組成物におけるこれらのビスマス化合物の含有量は厳密に制限されるものではなく、樹脂組成物に対して要求される性能等に応じて広範囲にわたって変えることができるが、通常、本発明の樹脂組成物中の樹脂固形分を基準にして0.01〜10重量%、好ましくは0.05〜5重量%の範囲内が適当である。

【0042】本発明のカチオン性塗料組成物は、さらに、場合により、硬化触媒として錫化合物を含有することができる。該錫化合物としては、例えば、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドなどの有機錫化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ベンゾエートオキシ、ジブチル錫ベンゾエートオキシ、ジオクチル錫ジベンゾエート、ジブチル錫ジベンゾエートなどのジアルキル錫の脂肪族または芳香族カルボン酸塩等を挙げることができるが、このうち低温硬化性の点からジアルキル錫芳香族カルボン酸塩などが好適である。

【0043】本発明の樹脂組成物におけるこれらの錫化合物の含有量は、厳密に規定されるものではなく、樹脂組成物に対して要求される性能等に応じて広範囲にわたって変えることができるが、通常、塗料中の樹脂固形分

100重量部あたりの錫含有量が0.01~8重量部、好ましくは0.05~5重量部の範囲内になるようにするのが好適である。

【0044】本発明のカチオン性樹脂組成物には、さらに必要に応じて、着色顔料、体質顔料、防錆顔料、有機溶剤、顔料分散剤、表面調整剤などの塗料添加物を配合することができる。

【0045】本発明のカチオン性樹脂組成物は、カチオン電着塗装によって所望の基材表面に塗装することができる。電着塗装は、一般には、固形分濃度が約5~約40重量%、好ましくは15~25重量%となるように脱イオン水などで希釈し、さらにpHを5.5~9の範囲内に調整した本発明の樹脂組成物からなる電着浴を、通常、浴温約15~約35℃に調整し、負荷電圧100~400Vの条件で行うことができる。

【0046】本発明の樹脂組成物を用いて形成される電着塗膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、一般的には、硬化塗膜に基づいて10~40μm、特に15~35μmの範囲内が好ましい。また、塗膜の焼き付け温度は、被塗物表面で一般に約120~約200℃、好ましくは約140~約180℃の範囲内の温度が適しており、焼き付け時間は5~60分程度、好ましくは10~30分程度とすることができる。

【0047】本発明のカチオン性樹脂組成物は、カチオン電着塗料として好適に使用されるが、それに限られず、溶剤型塗料として静電塗装、ロール塗装等の方法で塗装するための鋼板の防食用プライマーとして使用することもできる。

【0048】また、本発明の樹脂組成物は、架橋剤としてブロック化ポリイソシアネート硬化剤の代りにポリイソシアネート化合物やメラミン樹脂を使用することにより、2液型常乾塗料や接着剤として使用することもできる。

【0049】本発明のカチオン性樹脂組成物は、防食性、防錆用鋼板に対する電着塗装適性、基材との密着性に優れた硬化塗膜を形成するものであり、例えば、自動車車体用、自動車部品用、建設・建築分野などの下塗り塗料として有用である。

【0050】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。しかし、本発明は何ら実施例のものに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

製造例1. アミノ基含有エポキシ樹脂

エピコート828EL（ジャパンエポキシレジン社製、商品名、エポキシ樹脂、エポキシ当量190、分子量350）1010g、ビスフェノールA390g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130℃でエポキシ当量800になるまで反応させた。次にジエタノールアミン160g及びジエチレントリアミンのケチミン化

物355gを加え、アミン価6.7、固形分80%のアミノ基含有エポキシ樹脂No.1を得た。

製造例2. ポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂
PP-400（三洋化成社製、商品名、ポリプロピレングリコール、分子量400）400gにε-カプロラクトン300gを加えて、130℃まで昇温した。その後、テトラブトキシチタン0.01gを加え、170℃に昇温した。この温度を保ちながら経時でサンプリングし、赤外吸収スペクトル測定にて未反応のε-カプロラクトン量を追跡し、反応率が98%以上になった時点で冷却し、変性剤1を得た。

【0051】次に、別のフラスコに、エピコート828EL（ジャパンエポキシレジン社製、商品名、エポキシ樹脂、エポキシ当量190、分子量350）1010g、ビスフェノールA390g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130℃でエポキシ当量800になるまで反応させた。次に、変性剤1を200g、ジエタノールアミンを140g及びジエチレントリアミンのケチミン化物を65gを加え120℃で4時間反応させた後、ブチルセロソルブを300g加え、アミン価31、樹脂固形分90%のポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂No.2を得た。

製造例3. ポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂
製造例2において変性剤1の代わりに、ブタクセル208（ダイセル化学社製、商品名、ポリカプロラクトンポリオール化合物）を1561g用いる以外は、製造例2と同様に操作して、固形分90%のポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂No.3を得た。

製造例4. ブロック化ポリイソシアネート硬化剤

ヘキサメチレンイソシアネート168g及びメチルイソブチルケトン38gに50℃でメチルエチルケトンオキシム174gをゆっくり滴下し、固形分90%のブロック化ポリイソシアネート硬化剤aを得た。

製造例5. ブロック化ポリイソシアネート硬化剤

M-200（三井化学製、商品名、クルードMDI）270gに、メチルイソブチルケトン46gを加え70℃に昇温した。ジエチレングリコールモノエチルエーテル281gをゆっくり加えた後、90℃に昇温した。この温度を保ちながら、経時でサンプリングし、赤外吸収スペクトル測定にて未反応のイソシアネートの吸収がなくなったことを確認することにより、固形分90%のブロック化ポリイソシアネート硬化剤（b）を得た。

製造例6. カチオン電着塗料用エマルジョン

製造例1で得たアミノ基含有エポキシ樹脂No.1 62.5部、製造例2で得たポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂No.2 22.2部、製造例4で得たブロック化ポリイソシアネート硬化剤a（ヘキサメチレンイソシアネートのメチルエチルケトンオキシムブロック化物）33.3部、LSN-105（三井有機合成社製、商品名、ジブチル錫ジベンゾエート、固形分40

15

%) 2.5部及び10%ギ酸8.2部を混合し、均一に攪拌した後、脱イオン水201.8部を強く攪拌しながら約15分かけて滴下し、固形分30.0%のカチオン電着塗料用エマルジョンIを得た。

製造例7. カチオン電着塗料用エマルジョン

製造例6において、ブロック化ポリイソシアネート硬化剤aの代わりに製造例5で得たブロック化ポリイソシアネート硬化剤bを使う以外は、同様の配合量及び操作にてカチオン電着塗料用エマルジョンIIを得た。

製造例8. カチオン電着塗料用エマルジョン

製造例6において、ポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂No. 2の代わりに、製造例3で得たポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂No. 3を使う以外は、同様の配合量及び操作にてカチオン電着塗料用エマルジョンIIIを得た。

製造例9. カチオン電着塗料用エマルジョン

アミノ基含有エポキシ樹脂No. 1 87.5部、ブロック化ポリイソシアネート硬化剤a (ヘキサメチレンイソシアネートのメチルエチルケトンオキシムブロック化物) 33.3部、LSN-105 (三井有機合成社製、商品名、ジブチル錫ジベンゾエート、固形分40%)

2.5部及び10%ギ酸8.2部を混合し、均一に攪拌した後、脱イオン水201.8部を強く攪拌しながら約15分かけて滴下し、固形分30.0%のカチオン電着*

表1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
エマルジョン No. (部)	I 297.0	II 297.0	III 297.0	IV 297.0	V 297.0
顔料分散ペースト(部)	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8
脱イオン水(部)	235.7	235.7	235.7	235.7	235.7
塗料	20% カチオン電着塗料組成物				

【0053】塗装試験

上記実施例及び比較例で得た各カチオン電着塗料中に、バルボンド#3020 (日本バーカライジング社製、商品名、リン酸亜鉛処理剤) で化成処理した0.8×150×70mmの亜鉛メッキ鋼板を浸漬し、これをカソードとして電着塗装を行った (防錆鋼板の塗装電圧: 2.7※

16

* 塗料用エマルジョンIVを得た。

製造例10. カチオン電着塗料用エマルジョン

製造例9において、さらにサニックスPP-1000 (三洋化成工業株式会社製、商品名、ポリエーテルポリオール) を10部添加する以外は、同様の配合量及び操作にてカチオン電着塗料用エマルジョンVを得た。

製造例11. 顔料分散ペースト

60%の第4級アンモニウム塩型エポキシ樹脂5.83部、チタン白14.5部、カーボンブラック0.4部、体質顔料7.0部及び水酸化ビスマス2.0部に、脱イオン水2.24部を加え、固形分55.0%の顔料分散ペーストを得た。

実施例及び比較例

実施例1

カチオン電着塗料用エマルジョンI 297部に、顔料分散ペースト49.8部及び脱イオン水235.7部を加え、固形分20%のカチオン電着塗料組成物を得た。

実施例2、3及び比較例1、2

実施例1と同様にして、カチオン電着塗料用エマルジョンII~Vのそれぞれに顔料分散ペースト及び脱イオン水を下記表1に示す配合割合で加えて固形分20%のカチオン電着塗料組成物を得た。

【0052】

【表1】

※0V)。形成された電着塗膜を、電着熱風乾燥機を用いて170℃で20分間焼き付けた。得られた塗装板の性能試験結果を下記表2に示す。

【0054】

【表2】

17
表2

18

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
塗 膜 性 能	防錆用鋼板電着適性(注1)	○	○	○	×	△
	防食性(注2)	○	○	○	○	○
	耐衝撃性(注3)	50<	50<	50<	20	40
	2次付着性(注4)	○	○	○	×	×
	耐屈曲性(注5)	○	○	○	×	×
	硬化性(注6)	○	○	○	○	○

【0055】性能試験は下記の方法に従って実施した。

(注1) 防錆用鋼板電着適性：亜鉛メッキ鋼板を電着浴のカソードとして浸漬し、電圧270V、浴温度28℃にて塗装したときのテストピース10×10cm中のピンホール数を数える。○はピンホールの発生なし、△は3～5個発生、×は10個以上発生を示す。

(注2) 防食性：温度170℃で20分間焼き付けることにより得られた各電着塗板に、素地に達するように電着塗膜にナイフでクロスカット傷を入れ、これをJIS Z-2371に準じて840時間耐塩水噴霧試験を行い、ナイフ傷からの錆、フクレ幅によって以下の基準で評価した。○は、錆、フクレの最大幅がカット部より2mm未満(片側)；△は、錆、フクレの最大幅がカット部より2mm以上、3mm未満(片側)でかつ塗面全体にブリストアの発生がみられる；×は、錆、フクレの最大幅がカット部より3mm以上でかつ塗面全体にブリストアの発生がみられる、ことを示す。

(注3) 耐衝撃性(デュボン式)：温度170℃で20分間焼き付けることにより得られた試験板を、温度20±1℃、湿度75±2%の恒温恒湿室に24時間置いたのち、デュボン衝撃試験器に規定の大きさの受台と撃心を取り付け、試験板の塗面を上向きにして、その間に挟み、次に500gの重さのおもりを撃心の上に落とし、衝撃による塗膜のワレ、ハガレがない最大高さを測*

*定した。

(注4) 2次付着性：前記塗装試験で得た塗装板の塗面にさらに、TP-37グレー(関西ペイント社製、商品名、アミノアルキド系中塗り塗料)及びネオアミラック6000(関西ペイント社製、商品名、アミノアルキド系上塗り塗料)を順次塗装し、焼き付け硬化させた塗板を40℃の温水に240時間浸漬し、2mm角のゴバン目カットを入れたあと、セロテープ(登録商標)剥離試験を行い塗膜の残存割合(残存個数/100)を評価する。○は、100/100、△は、90～99/100、×は、89以下/100、をそれぞれ示す。

(注5) 耐屈曲性：試験板を温度20±1℃、湿度75±2%の恒温、恒湿室に24時間置いたのち、1～2秒で180°折り曲げを行う。折り曲げ部分の表裏両面共に異常のない場合を○とし、少なくともどちらかに一方にワレ、ハガレ等の異常のある場合を×とした。

(注6) 硬化性：温度170℃で20分間焼き付けることにより得られた各電着塗板の塗面を、アセトンをしみこませた4枚重ねのガーゼで、圧力0.392MPa(約4kgf/cm²)で約3～4cmの長さを約20往復こすった時の塗面外観を目視で以下の基準で評価した。○は、塗面に傷が認められない；△は、塗面に傷が認められるが素地はみえない；×は、塗膜が溶解し素地がみえる、ことを示す。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C25D 13/06

識別記号

F I

C25D 13/06

テマコード(参考)

E

(72)発明者 平木 忠義

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 富永 章

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

F ターム(参考) 4J034 AA01 DA01 DA03 DB03 DB04
DB05 DB07 DC01 DC02 DC43
DK01 DK02 DK05 DK09 DK10
HA01 HA07 HC01 HC02 HC03
HC11 HC12 HC17 HC22 HC46
HC71 HC73 HD03 HD05 HD12
RA07
4J038 DB051 DB061 DB332 DB391
DB472 DG302 GA07 GA09
KA03 PA04